

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.

C 01 b, 31/20

20395 u

DEUTSCHES PATENTAMT



Dossier expl.

(52)

Deutsche Kl.: 12 k, 1/12
12 i, 31/20

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

(44)

Auslegeschrift 1 592 349

Aktenzeichen: P 15 92 349.6-41 (L 53503)

Anmeldetag: 4. Mai 1966

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 26. August 1971

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Trennung
eines Ammoniak-Kohlendioxid-Gasgemisches

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Lentia GmbH, Chem. u. pharm. Erzeugnisse - Industriebedarf,
8000 München

Vertreter: —

(72)

Als Erfinder benannt: Schmidt, Alfred, Dr.; Weinrotter, Ferdinand, Prof. Dr.; Linz, Donau;
Müller, Walter, Dr., Leonding (Österreich)

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
US-PS 2 977 197
»Archiv für bergbäuliche Forschung«
1942, Jg. 3, Heft 1, S. 54

DT 1592349

© 8.71 109 535/365

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung eines Ammoniak-Kohlendioxid-Gasgemisches, das z. B. aus dem Abgas der Harnstoffherstellung aus Ammoniak und Kohlensäure oder der Melaminsynthese aus Harnstoff gemäß der Gleichung

$6(\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{CO}_2$
erhalten wird, unter Absorption des Kohlendioxidgases mittels einer ammoniakreichen Ammoncarbonatlösung.

Die Abgase weisen meistens einen zusätzlichen, verfahrensbedingten Überschuß an Ammoniak und 4 bis 20% Kohlensäure auf. Um das Ammoniak bei diesen Synthesen im Kreislauf führen zu können, ist es notwendig, die Kohlensäure vom Ammoniak zu trennen. Dies geschieht üblicherweise durch Waschen des Abgases mit Ammoniakwasser, wobei die Kohlensäure unter Bildung einer Ammoncarbonatlösung aufgenommen wird. Diese Ammoncarbonatlösung enthält stets eine gewisse Menge an gelöstem Ammoniak, die mit der Ammoncarbonatlösung aus dem Verfahren ausgeschleust wird und durch frisches Ammoniak ersetzt werden muß.

Die anfallende Ammoncarbonatlösung muß aufgearbeitet werden, da sie kein direkt verkaufsfähiges Produkt darstellt. Sie kann beispielsweise mit Schwefelsäure neutralisiert und zu Ammonsulfat aufgearbeitet werden. Bei der Synthese von Melamin würden beispielsweise je Tonne erzeugten Melamins auf diese Weise etwa 5 Tonnen Ammonsulfat anfallen.

Die USA.-Patentschrift 2 977 197 beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Kohlendioxid enthaltendem Ammoniakwasser, wobei das Ammoniak als solches in einer Fraktionierkolonne mit einer großen Anzahl von Böden in einem Druck- und Temperaturgefälle abgetrennt und das Kohlendioxid mittels organischer oder anorganischer Basen absorbiert wird. Diese Art der Aufarbeitung erfordert aber nicht nur die Verwendung einer Anlage zur Regenerierung der CO_2 -Absorptionslösung, sondern außer der Anwendung erhöhter Drücke auch außergewöhnlich hohe Temperaturen (bis etwa 215°C) zur Abtrennung des Ammoniaks in der Rektifikationssäule.

Ferner ist ein Verfahren bekannt, Gaswasser aus den Kokereibetrieben auf destillativem Wege aufzuarbeiten. Dieses mit einem Gehalt von etwa 1 Gewichtsprozent NH_3 und annähernd der gleichen Gewichtsmenge CO_2 sowie geringeren H_2S -Mengen entstehende Abfallprodukt wird zunächst verdichtet, d. h. aufkonzentriert. Diese so verdichtete Lösung enthält üblicherweise etwa 170 g NH_3 , 140 g CO_2 , 30 g H_2S im Liter Ammoniakwasser und muß für Transportzwecke noch entsäuert werden.

Gemäß einer dort beschriebenen Variante gelingt diese Entsäuerung durch Erhitzen unter Druck, wobei das Ammoniak praktisch vollständig in Lösung bleibt, während etwa bis zu zwei Drittel der in Lösung frei oder gebunden vorhandenen Menge an CO_2 und fast das ganze H_2S abgetrieben werden (Archiv für bergbauliche Forschung, 3 [1942], S. 54). Im Gegensatz dazu enthält aber ein NH_3 - CO_2 -Gasgemisch, wie es beispielsweise aus dem Abgas bei der Harnstoff- oder Melaminsynthese erhalten wird, keinen Schwefelwasserstoff.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Trennung eines Ammoniak-Kohlendioxid-Gasgemisches unter Absorption des CO_2 -Gases mittels einer ammoniakreichen Ammoncarbonatlösung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß diese anschließend bei

Atmosphärendruck soweit wie möglich in an sich bekannter Weise durch fraktionierte Desorption in Wärme vom gelösten Ammoniak befreit und das Ammoniakgas aufgefangen wird, worauf nach an sich bekannter Methode in einer anderen Kolonne aus verbleibenden, konstant siedenden Ammoncarbonatlösung durch Destillation unter erhöhtem Druck unter Aufgabe einer geringen Menge Wasser am Kopf der Druckkolonne reine Kohlensäure abgetrennt und aufgefangen wird, wobei der aus einer ammoniakreichen Ammoncarbonatlösung bestehende Rückstand in die Kohlendioxidabsorption zurückgeführt wird.

Unterwirft man solche ammoniakreiche Ammoncarbonatlösungen bei Atmosphärendruck einer fraktionierten Destillation, so entweicht am Kopf der Kolonne Ammoniak, und die Lösung verarmt dadurch. Dies kann so lange fortgesetzt werden, bis ein konstant siedendes Gemisch erreicht ist, worauf CO_2 und NH_3 bei konstantem Siedepunkt abdestillieren. Die Zusammensetzung des konstant siedenden Gemischs hängt von dessen Gehalt an Ammoncarbonat ab und liegt beispielsweise bei einer 45%igen Ammoncarbonatlösung bei 2,1% gelöstem Ammoniak. Diese Lösung kann bei Atmosphärendruck nicht weiter aufgearbeitet werden und wird deshalb der Destillation unter Druck unterworfen, so daß am Kopf der Druckkolonne reine Kohlensäure entweicht.

Es ist nicht notwendig, die ganze in der ammoniakalischen Ammoncarbonatlösung vorhandene Kohlensäure zu entfernen. Es genügt, einen Teil derselben durch die Druckdestillation zu entfernen und die entstehende, ammoniakalische Ammoncarbonatlösung in den Kohlensäurewäscher rückzuführen, wo sie wieder Kohlensäure aufnimmt und so den Kreislauf schließt.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll am Beispiel der Aufarbeitung der bei der Melaminsynthese aus Harnstoff anfallenden Abgase an Hand der Abbildung näher erläutert werden. Das vom Synthesofen kommende heiße Gasgemisch, bestehend aus Ammoniak, Kohlensäure, nicht umgesetzter Cyansäure und Melamin, wird im Wäscher 1 mit Wasser abgekühlt. Man erhält eine Melaminsuspension, die zur Abtrennung des Melamins über die Zentrifuge 6 geht und deren Filtrat in den Wäscher 1 rückgeführt wird, sowie ein Gasgemisch, das Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf enthält. Der Rest an nicht umgesetzter Cyansäure wird im Wäscher 1 teils mit Wasser zu Ammoniak und Kohlensäure hydrolysiert, teils mit Ammoniak in Harnstoff rückverwandelt. Zur Ausschleusung des Harnstoffs wird ein geringer Anteil der Mutterlauge nach Passieren der Zentrifuge 6 laufend abgezogen. Das den Wäscher 1 verlassende Gas wird in einem Absorptionsturm 2 mit im Kreislauf geführter ammoniakalischer Ammoncarbonatlösung von der Hauptmenge der Kohlensäure und im nachgeschalteten Absorptionsturm 3 praktisch vollständig von der Kohlensäure befreit. Nach Entfernung des restlichen Wasserdampfes im Trockner 7 kann das Ammoniak in die Melaminanlage rückgeführt werden.

Die den Absorptionsturm 2 verlassende Ammoncarbonatlösung ist beim Betriebsdruck (Atmosphärendruck) der Anlage mit Ammoniak gesättigt. Sie wird in einer Stripperkolonne 4 vom überwiegenden Teil des gelösten Ammoniaks befreit und sodann mittels einer Preßpumpe in die Destillationskolonne 5, die unter Druck arbeitet, eingepumpt. Die in der Kolonne verlassenden Brüden werden in die Kolonne 8 geführt. Am Kopf dieser Kolonne 8 wird eine geringe Menge

BEST AVAILABLE COPY

Wasser aufgegeben und über ein Entspannungsventil reine Kohlensäure abgezogen. Der Sumpf der Kolonne 5 ist beheizt, hier wird eine ammoniakreiche Ammoncarbonatlösung abgezogen und in den Kohlensäureabsorber 2 und den Melaminwäscher 1 rückgeführt.

Die Temperaturen im Melaminwäscher 1 liegen zwischen 65 und 80°C, im Kohlensäurewäscher 2 zwischen 35 und 55°C, im Nachwäscher 3 zwischen 5 und 30°C, im Sumpf der Kolonne 4 zwischen 73 und 80°C und im Sumpf der Druckkolonne 5 zwischen 120 und 170°C. Der Druck in der Kolonne 5 liegt zwischen 5 und 80 Atmosphären.

Beispiel

Eine Anlage, wie sie in der Abbildung gezeigt ist, wurde im ersten Teil (1, 2, 3, 4, 7) bei Atmosphärendruck, im zweiten Teil (5, 8) bei 10 atü betrieben.

Die in den Ammoniakstripper 4 einlaufende Ammoncarbonatlösung enthielt 0,22 t/h CO_2 , 0,25 t/h NH_3 und 0,53 t/h H_2O , der Ablauf des Strippers 0,22 t/h CO_2 , 0,19 t/h NH_3 und 0,53 t/h H_2O . Über Kopf des Strippers 4 entwichen 0,06 t/h NH_3 . Am Kopf der Druckkolonne 8 wurden 0,10 t/h Wasser aufgegeben, und es entwichen 0,10 t/h CO_2 . Aus dem Sumpf der

Druckkolonne 5 wurden 0,12 t/h CO_2 , 0,19 t/h NH_3 und 0,63 t/h H_2O entnommen. Diese Lösung wurde in den Melamin- und den Kohlensäurewäscher rückgeführt.

Patentanspruch:

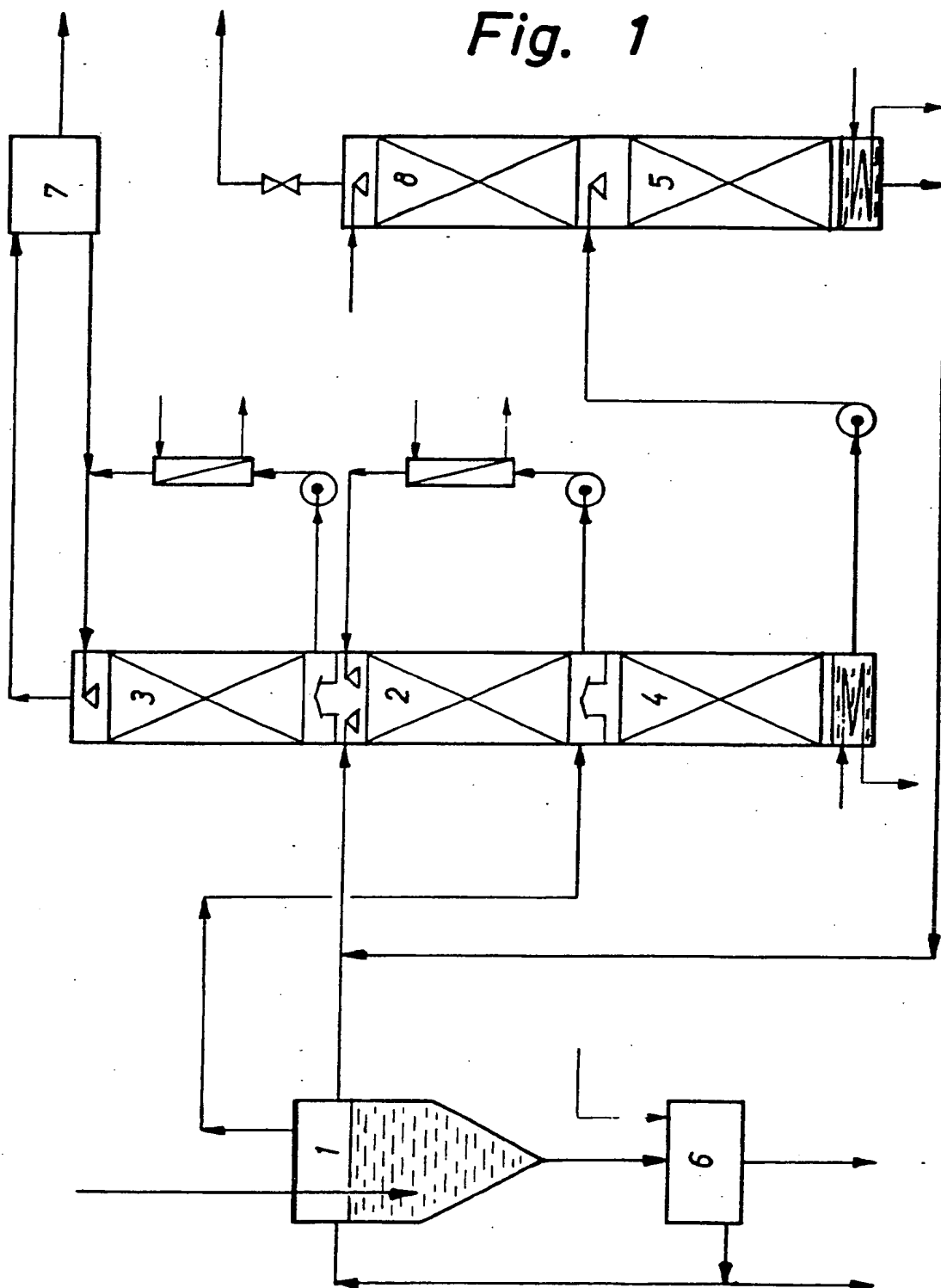
Verfahren zur Trennung eines Ammoniak-Kohlendioxid-Gasgemisches unter Absorption des CO_2 -Gases mittels einer ammoniakreichen Ammoncarbonatlösung, dadurch gekennzeichnet, daß diese anschließend bei Atmosphärendruck soweit wie möglich in an sich bekannter Weise durch fraktionierte Desorption in der Wärme vom gelösten Ammoniak befreit und das Ammoniakgas aufgefangen wird, worauf nach an sich bekannter Methode in einer anderen Kolonne aus der verbleibenden, konstant siedenden Ammoncarbonatlösung durch Destillation unter erhöhtem Druck und unter Aufgabe einer geringen Menge Wasser am Kopf der Druckkolonne reine Kohlensäure abgetrennt und aufgefangen wird, wobei der aus einer ammoniakreichen Ammoncarbonatlösung bestehende Rückstand in die Kohlendioxidabsorption zurückgeführt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

COPY

BEST AVAILABLE COPY

Fig. 1



BEST AVAILABLE COPY

109 535/365

COPY